

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-144123

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

D01F 6/70

(21)Application number : 06-283155

(71)Applicant : TORAY MONOFILAMENT CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1994

(72)Inventor : SAKUGI AKIRA  
YAMADA HIROTOKU

## (54) SHAPE MEMORY MONOFILAMENT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a shape-memory monofilament having excellent shape-memory property and high strength and provide a process for efficiently producing the shape-memory monofilament having the above characteristics without causing the problems such as foaming in the spinning and drawing steps.

CONSTITUTION: This shape-memory monofilament has a diameter of 0.05-1.00-mm, a tensile strength of  $\geq 1.5\text{g/d}$  and a shape-memory recovery of  $\geq 70\%$  and is produced by melt-spinning a polyurethane composition having a glass transition point of  $-30$  to  $+70^\circ\text{C}$  and a melt-viscosity of  $\leq 10,000$  poise at  $200^\circ\text{C}$  and drawing the spun fiber. The shape-memory monofilament can be produced by preparing a polyurethane composition having a glass transition point of  $-30$  to  $+70^\circ\text{C}$  and a melt-viscosity of  $\leq 10,000$  poise at  $200^\circ\text{C}$ , drying the composition at  $70-95^\circ\text{C}$  to reduce the water content to  $\leq 0.01\%$ , immediately spinning by melt-extrusion at  $170-210^\circ\text{C}$ , quenching the extruded fiber in a water bath of  $\leq 35^\circ\text{C}$  and drawing the fiber.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The shape memory nature monofilament to which a glass transition point is the monofilament whose melt viscosity in -30 degrees C - 70 degrees C and 200 degrees C is melt spinning, and whose diameter which it comes to extend is 0.05mm - 1.00mm about a polyurethane system constituent 10000poise or less, and tensile strength is characterized by 1.5g [d] /or more and the shape memory recovery having 70% or more of property.

[Claim 2] Melt viscosity [ in / in a glass transition point / -30 degrees C - 70 degrees C and 200 degrees C ] a polyurethane system constituent 10000poise or less Immediately after drying in a 70 degrees C - 95 degrees C temperature requirement and making the content moisture regain 0.01% or less, melting extrusion spinning is carried out in a 170 degrees C - 210 degrees C temperature requirement. The manufacture approach of a shape memory nature monofilament that 35 degrees C or less are bathing themselves, cool, the diameter characterized by subsequently extending spinning yarn has [ 1.5 or more g/d and the shape memory recovery ] 0.05mm - 1.00mm, and tensile strength has 70% or more of property.

[Claim 3] The manufacture approach of the shape memory nature monofilament according to claim 2 characterized by drying a polyurethane system constituent under the degree of vacuum of -755 or more mmHg.

[Claim 4] The manufacture approach of the shape memory nature monofilament according to claim 2 or 3 characterized by performing the process from desiccation of a polyurethane system constituent to melt spinning to the bottom of an inert gas ambient atmosphere.

[Claim 5] The manufacture approach of the shape memory nature monofilament according to claim 2, 3, or 4 characterized by extending spinning yarn in two steps or multistage in the 20 degrees C - 100 degrees C extension ambient atmosphere of the range, and making comprehensive draw magnification with 4.0 to 8.0 times.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is a thing about the synthetic-resin shape memory nature monofilament which consists of a polyurethane system constituent and which was excellent in shape memory nature, and its manufacture approach. In more detail When it is made to deform into a free configuration in the temperature region below a glass transition point and is made the temperature region more than a glass transition point by the temperature rise It is made to deform into the property recovered in the configuration before deformation, or a configuration free in the temperature region more than a glass transition point. The property which will be recovered in the original configuration if a temperature up is again carried out more than a glass transition point when it cools below to a glass transition point in the condition as it is and deformation is fixed, i.e., outstanding shape memory nature. It is related with the approach of manufacturing efficiently the synthetic-resin monofilament which has high intensity, and this monofilament.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the application which makes the start tip functionality industry which utilized the shape memory engine performance, although the bimetal which generally has a thermo-sensor-function was used, this bimetal had problems, like the deformation to a temperature change is small.

[0003] Moreover, the monofilament made of synthetic resin which fills such a shape memory property and a function is not yet developed. Although shape memory alloys, such as a Ti Ni alloy, a Cu-Cd alloy, a Cu-aluminum-nickel alloy, a Cu-Au-Zn alloy, a Cu-Zn-X (X is any one of Si, Sn, aluminum, and the Ga(s)) alloy, and a nickel-aluminum alloy, are mainly used for the application of a fibrous gestalt Since these shape memory alloys were expensive, the use range could not but become what was restricted remarkably.

[0004] On the other hand, in recent years, as an ingredient with shape memory engine performance other than bimetal or a shape memory alloy, synthetic resin, such as Nippon Zeon poly norbornene, the Kuraray transformer -1, 4-polyisoprene, the Asahi Chemical Industry styrene butadiene copolymer, and Mitsubishi Heavy Industries polyurethane, is developed, and a commercial scene is provided with the shape memory nature mold goods which consist of these synthetic resin.

[0005] moreover — recently — the ground of polyester, nylon, cotton, silk, etc. — the ground which coats the above-mentioned shape memory nature synthetic resin to a front face — by processing Although sport garments thru/or casual apparel, etc. which controlled the evaporation of sweat, cold, a mask for pollen which sewed in the resin mold goods which have shape memory nature to the aforementioned ground, etc. are carried by the newspaper etc. Each of these does not give shape memory nature by post processing, and shape memory nature is not necessarily in a raw Chimoto object.

[0006] However, about the manufacturing technology of the monofilament which consists of shape memory nature resin mentioned above, the actual condition is not yet established.

[0007] That is, since the monofilament which consists of the above-mentioned shape memory nature resin tends to produce faults, such as foaming, a physical-properties fall, and appearance change, at the time of this spinning extension when monofilament-izing the above-mentioned polyurethane resin constituent by the usual melt spinning and the extending method, for example although it is a very promising ingredient in order to use it for an industrial way, it cannot obtain the monofilament which shape memory nature and reinforcement were balanced and was excellent.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is attained as a result of considering solution of the trouble in the conventional technique mentioned above as a technical problem.

[0009] Therefore, the purpose of this invention is to offer the approach of manufacturing efficiently the shape memory nature monofilament which has a shape memory nature monofilament with high reinforcement, and this property, without producing faults, such as foaming, at the time of spinning extension while having the outstanding shape memory nature.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it is the monofilament whose melt viscosity [ in / monofilament / of this invention / shape memory nature / in a glass transition point / -30 degrees C - 70 degrees C and 200 degrees C ] is melt spinning and whose diameter which it comes to extend is 0.05mm - 1.00mm about a polyurethane system constituent 10000poise or less, and tensile strength is characterized by 1.5 or

more g/d and the shape memory recovery having 70% or more of property.

[0011] Moreover, the manufacture approach of the shape memory nature monofilament of this invention Melt viscosity [ in / in a glass transition point / -30 degrees C - 70 degrees C and 200 degrees C ] a polyurethane system constituent 10000poise or less Immediately after drying in a 70 degrees C - 95 degrees C temperature requirement and making the content moisture regain 0.01% or less, melting extrusion spinning is carried out in a 170 degrees C - 210 degrees C temperature requirement. 35 degrees C or less are bathing themselves, and spinning yarn is cooled, it is characterized by subsequently extending, and according to this approach, the monofilament which has the above-mentioned property can be manufactured.

[0012] First, the property of the shape memory nature monofilament of this invention is explained, and the manufacture approach of this monofilament is explained below.

[0013] The shape memory nature monofilament of this invention has the outstanding property of [ tensile strength ] 70% or more in 1.5 or more g/d and the shape memory recovery in the range whose diameter is 0.05mm - 1.00mm.

[0014] The property of the shape memory nature resin described as the shape memory nature as used in the field of this invention below is utilized as it is.

[0015] That is, the chain which micro Brownian motion was frozen and carried out orientation when it could deform easily when molecular motion was restrained by carrying out partial crystallization of the chain although micro Brownian motion of a chain is performed above a glass transition point, an elastic modulus falls in a temperature rise and it results in flow initiation soon, rubber elasticity was shown and external force was applied in this condition, and it carried out to below the glass transition point as it is fixed, and deformation is also fixed to coincidence.

[0016] In addition, although the configuration fixed when keeping temperature as it is permanent is not recovered eternally, either, if it carries out again more than a glass transition point, micro Brownian motion will be started, the orientation of a chain is solved, and it recovers in the original configuration.

[0017] Moreover, as for a shape-memory resin, 1/100 or more rapid elastic-modulus falls are looked at by the \*\* paddle in a glass transition point at discontinuity. Since it also has the elastic storage nature which 15 - 20% of strain recovers completely by initiation of the micro Brownian motion of a molecule by the 10-20-degree C rise over a glass transition point, Permanent deformation seems not to remain, even if it carries out unloading after only seeing change of some elastic modulus in connection with a temperature rise and giving the deformation to a plastic region like the usual ingredient.

[0018] Since the monofilament body has the above-mentioned shape memory nature and can moreover control configuration return temperature (glass transition point) broadly, the shape memory nature monofilament of this invention can expand the application sharply.

[0019] Moreover, in the industrial application which can carry out direct use of the engine performance, since the color tone is transparent and colorless, the shape memory nature monofilament of this invention can perform freely dyeing and finishing, knitting-and-weaving finish, etc. according to an application.

[0020] Furthermore, its shape recovery deflection is as large as a maximum of 400%, its consistency is as lightweight as about 1.1-1.2, and since the shape memory nature monofilament of this invention is moreover or less about 1 / 10, and the low cost of a shape memory alloy, cheap supply is possible for it.

[0021] In addition, the tensile strength as used in the field of this invention is JIS. L It is the value which \*(ed) tensile strength measured according to the convention of 1013-1981 with conditioned-weight fineness.

[0022] Moreover, after making into the coiled form of fixed length the sample cut into die-length L, carrying out a fixed time amount heating set at the temperature more than a glass transition point and carrying out a primary storage set to the shape memory recovery as used in the field of this invention, it cools naturally to the temperature below a glass transition point, and the die length L1 of a sample is measured. A coiled form sample is succeedingly lengthened in the shape of a rod, and the die length L2 of a sample is measured. Subsequently, it is the value which paid the rod-like sample into the ambient atmosphere more than a glass transition point, and the coiled form which carried out the primary storage set was made to recover a configuration, measured the die length L3 of a sample, and applied and asked the degree type for these measurement results.

$(L1-L2) / (L1-L) \times 100 (\%)$ .

[0023] It is required for the range of the melt viscosity which there are an ether system and an ester system and can be set both 200 degrees C as a polyurethane system constituent used by this invention to be 10000poise or less. A result with desirable use of the ester system polyurethane system constituent of the range of 3500-6000poise is especially given also in it.

[0024] However, its hygroscopicity is high, and since a commercial polyurethane system constituent produces a fall and appearance change of physical properties when it is easy to produce foaming by moisture absorption and content moisture regain exceeds 0.03% in case it is melting extrusion spinning, they are requirements with important drying a polyurethane system constituent in this invention just before melt spinning and an extension process, and controlling the moisture regain in the specific range.

[0025] That is, it is necessary to press down degradation by heat, discoloration, and shape memory performance degradation as desiccation conditions in front of spinning, and to make content moisture regain 0.01% or less.

[0026] For that purpose, 70 degrees C - 95 degrees C need to dry especially under the degree of vacuum of -755 or more mmHg in a 80 degrees C - 85 degrees C temperature requirement using a vacuum dryer preferably, and 0.01% or less, it is necessary to adjust the content moisture regain of the polyurethane system constituent with which melt spinning and extension are presented so that it may become especially 0.008% or less.

[0027] When the content moisture regain of the polyurethane system constituent with which melt spinning and

extension are presented exceeds 0.01% here, the inclination which still foams at the time of melt spinning is strong, and since the thread breakage, deformation, etc. are produced as a result at the time of extension and the monofilament of high intensity is not obtained, it is not desirable.

[0028] Although the polyurethane system constituent dried as mentioned above is offered immediately subsequently to melting extrusion spinning, as for the process from desiccation to melting extrusion spinning, it is desirable for inert gas, such as nitrogen, to permute and to prevent contact to air.

[0029] Although there is especially no limit in the melting extrusion from a spinneret, and the approach of carrying out spinning, 170 degrees C - 210 degrees C of things which are about 230 degrees C or less of the decomposition foaming temperature of a polyurethane system constituent and which are performed especially in a 180-205-degree C temperature requirement are suitable for melting extrusion temperature.

[0030] Subsequently, 25 degrees C or less are bathing themselves, and cooling solidification of the 35 degrees C or less especially of the lines of thread by which melt spinning was carried out is carried out. If cooling temperature exceeds 35 degrees C here, since it becomes the inclination for the shape memory engine performance of the monofilament obtained to fall, it is not desirable.

[0031] In addition, although the holding time of a line of thread until melting extrusion is carried out from a spinneret and it reaches the water bath of 35 degrees C or less is usually 2 or less seconds, it is suitable for it to set it especially as 0.3 or less seconds.

[0032] 20 degrees C - 100 degrees C especially of obtained non-extended shape memory nature monofilaments are succeedingly extended in the 40-90-degree C extension ambient atmosphere of the range.

[0033] and in order to obtain the shape memory nature monofilament which has high tensile strength especially It is necessary to perform two or more steps of multistage extensions, and, for that purpose, sets in the 20 degrees C - 50 degrees C extension ambient atmosphere of the range. While performing primary extension of 2.5 or less times and performing multistage extension more than 3.5 times [ 1.0 times to ] as many secondary extension as this under 10m a part for /-, and 400m rate for /into the 50 more degrees C - 100 degrees C extension ambient atmosphere of the range It is desirable to set up all draw magnification 5.0 to 7.0 times especially 4.0 or more times.

[0034] It is difficult for extension ambient temperature to make all draw magnification 4.0 or more times at less than 20 degrees C, and since the shape memory nature of the monofilament which will be obtained if extension ambient temperature exceeds 100 degrees C falls, it is not desirable.

[0035] Since the tensile strength of the shape memory nature monofilament from which all draw magnification is obtained by less than 4.0 times falls, it is not desirable.

[0036] Moreover, although the upper limit of all draw magnification cannot generally be \*\*\*\*\*ed) with the level on the strength demanded in the purpose of using the shape memory nature monofilament obtained, it is usually restricted to about 8 times.

[0037] Although extension is performed multistage [ two or more steps of ], 2-3 steps are usually enough.

[0038] As an extension ambient atmosphere, an air bath, a warm water bath, a steam bath, etc. are used suitably. In this way, the shape memory nature monofilament of this invention obtained by the above-mentioned approach shows a big elastic-modulus change reversibly bordering on a glass transition point, and also has the elastic storage engine performance, for example, tensile strength is in the range of 1.5 or more g/d also in the thin denier whose diameter is 0.10mm - 0.20mm, and the recovery of shape memory has the outstanding property of 70% or more.

[0039] Therefore, the shape memory nature monofilament of this invention Various kinds of applications which employed the outstanding shape memory nature and high intensity efficiently, for example, pants, A coat, a stocking, tights, a brassiere, lingerie, a shirt, Bedding, such as garments, such as a blouse, bedding cotton, and bed sheets, and curtains It is suitable for medical-application ways, such as industrial ways, such as toys, such as hair of \*\* of filters, such as interiors, such as carpets, and an air filter, and a doll, a fishing net, and various networks, a bag, an adhesive bandage, a mask, and a wig, etc.

[0040]

[Example] An example is given to below and this invention is explained further in full detail.

[0041] The shape memory nature monofilament was manufactured on condition that the following using MM-3510 (200 degree-C melt viscosity: 3500-6000) of examples 1-5 and the polyurethane system shape memory polymer "diary" ester system by [examples 1-6 of comparison] Mitsubishi Heavy Industries.

[0042] That is, it adjusted as it dried on the desiccation conditions shown in Table 1 under the degree of vacuum of -759 or more mmHg and the content moisture regain of each polymer was shown in Table 1 using the vacuum dryer. next — while nitrogen gas permutes — each desiccation polymer — immediately — 30mmphi extruder — offering — the extrusion temperature of 180 degrees C - 200 degrees C — the melt spinning from the spinneret of 1.7mm of apertures — carrying out — a mouthpiece — after being [ 20 degrees C / which was prepared in directly under ] under water bath and quenching, the line of thread was rolled round the rate for 65m/, and the non-extended shape memory nature monofilament was obtained.

[0043] The result of having evaluated silk manufacture nature, a diameter, tensile strength, and the shape memory recovery is collectively shown in Table 1 about each shape memory monofilament obtained by extending about each obtained sheep extension shape memory nature monofilament on the extension conditions shown in Table 1, respectively.

[0044] In addition, evaluation of silk manufacture nature was judged in accordance with the following criteria.

O ... [ — It foams at the time of spinning, thread breakage occurs frequently, and silk manufacture is impossible. ]

\*\* with very good spinning nature and ductility .. x which a single-yarn piece generates a little at the time of

extension .. A single-yarn piece occurs frequently at the time of extension, and it is xx which cannot be extended.

[0045]

[Table 1]

[表1]

No.	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 5	比較例 6
乾燥条件	85℃X4時間 真空乾燥	65℃X4時間 真空乾燥	未乾燥	85℃X4時間 真空乾燥	85℃X4時間 真空乾燥	85℃X4時間 真空乾燥	85℃X4時間 真空乾燥	85℃X4時間 真空乾燥	85℃X4時間 真空乾燥	85℃X4時間 真空乾燥	85℃X4時間 真空乾燥
水分率 (%)	0.006	0.028	0.107	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
一次延伸 倍率 (倍)	---	2.0	---	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5
温度 (℃)	---	35	---	30	35	35	35	35	35	35	35
二次延伸 倍率 (倍)	---	2.5	---	---	2.0	2.5	2.75	3.0	3.5	4.0	3.5
温度 (℃)	---	80	---	---	65	80	85	85	90	120	90
総合延伸 倍率 (倍)	---	5.0	---	2.5	4.0	5.0	5.5	6.0	7.0	8.0	8.75
紡糸速度 (m/分)	---	112	---	45	90	112	123	134	157	179	157
製糸性	○	△	xx	△	△	○	○	○	○	△	x
直径 (mm)	0.33	0.18	---	0.32	0.21	0.18	0.17	0.16	0.15	0.13	---
引張強度 (g/d)	0.82	0.70	---	0.80	1.60	2.14	2.71	2.77	2.94	2.91	---
形状記憶 復元率 (%)	96	90	---	90	85	84	86	80	74	58	---

2.0 or more g/d and the shape memory recovery have tensile strength in 70% or more of range, and the shape memory nature monofilament (examples 1-5) obtained by the approach of satisfying the conditions of this invention has the outstanding property so that clearly from the result of Table 1.

[0046] On the other hand, when not extending (example 1 of a comparison), the tensile strength of the monofilament obtained is low, when the polymer to which moisture regain exceeds 0.01% is used (example 2 of a comparison) and

it is inferior to ductility, the tensile strength of the monofilament obtained is low, and when a non-dried polymer is used further (example 3 of a comparison), silk manufacture becomes impossible for foaming.

[0047] Moreover, the tensile strength of the monofilament obtained when it is one step of extension and all draw magnification is less than 4.0 times (example 4 of a comparison) is low, and it becomes the inclination for thread breakage to occur frequently at the time of extension when the shape memory recovery of the monofilament obtained in the case (example 5 of a comparison) where extension temperature exceeds 100 degrees C falls and comprehensive draw magnification exceeds 8.0 further (example 6 of a comparison).

[0048]

[Effect of the Invention] As explained above, the shape memory nature monofilament of this invention is very useful for the application, especially the industrial application of the versatility which has the outstanding shape memory nature and high intensity, and employed these properties efficiently.

[0049] Moreover, according to the approach of this invention, the shape memory nature monofilament which had the outstanding shape memory nature and high intensity can be manufactured efficiently, without producing faults, such as foaming, at the time of spinning extension.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-144123

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int.Cl.<sup>0</sup>

D 0 1 F 6/70

識別記号

B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-283155

(22)出願日 平成6年(1994)11月17日

(71)出願人 000219288

東レ・モノフィラメント株式会社  
愛知県岡崎市昭和町字河原1番地

(72)発明者 榎木 朗

愛知県岡崎市昭和町字河原1番地 東レ・  
モノフィラメント株式会社内

(72)発明者 山田 廣徳

愛知県岡崎市昭和町字河原1番地 東レ・  
モノフィラメント株式会社内

(74)代理人 弁理士 香川 幹雄

(54)【発明の名称】 形状記憶性モノフィラメントおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 すぐれた形状記憶性を有すると共に、強度が高い形状記憶性モノフィラメントおよびこの特性を有する形状記憶性モノフィラメントを紡糸延伸時に発泡などの不具合を生じることなく効率的に製造する方法を提供する。

【構成】 ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ における熔融粘度が10000ポイズ以下のポリウレタン系組成物を熔融紡糸、延伸してなる直径が $0.05\text{mm}$ ～ $1.00\text{mm}$ のモノフィラメントであって、引張強度が $1.5\text{g/d}$ 以上、形状記憶復元率が70%以上の特性を有することを特徴とする形状記憶性モノフィラメント。この形状記憶性モノフィラメントは、ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ における熔融粘度が10000ポイズ以下のポリウレタン系組成物を、 $70^{\circ}\text{C}$ ～ $95^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で乾燥し、その含有水分率を0.01%以下にした後、ただちに $170^{\circ}\text{C}$ ～ $210^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熔融押出紡糸して、紡出糸を $35^{\circ}\text{C}$ 以下の水浴中で冷却し、次いで延伸することにより製造される。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ における熔融粘度が $10000$ ポイズ以下のポリウレタン系組成物を熔融紡糸、延伸してなる直径が $0.05\text{mm}\sim 1.00\text{mm}$ のモノフィラメントであって、引張強度が $1.5\text{g/d}$ 以上、形状記憶復元率が $70\%$ 以上の特性を有することを特徴とする形状記憶性モノフィラメント。

【請求項2】 ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ における熔融粘度が $10000$ ポイズ以下のポリウレタン系組成物を、 $70^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で乾燥し、その含有水分率を $0.01\%$ 以下にした後、ただちに $170^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熔融押出紡糸して、紡出糸を $35^{\circ}\text{C}$ 以下の水浴中で冷却し、次いで延伸することを特徴とする直径が $0.05\text{mm}\sim 1.00\text{mm}$ 、引張強度が $1.5\text{g/d}$ 以上、形状記憶復元率が $70\%$ 以上の特性を有する形状記憶性モノフィラメントの製造方法。

【請求項3】 ポリウレタン系組成物の乾燥を、 $-755\text{mmHg}$ 以上の真空度下で行うことを特徴とする請求項2に記載の形状記憶性モノフィラメントの製造方法。

【請求項4】 ポリウレタン系組成物の乾燥から熔融紡糸までの工程を、不活性ガス雰囲気下に行うことを特徴とする請求項2または3に記載の形状記憶性モノフィラメントの製造方法。

【請求項5】 紡出糸の延伸を、 $20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲の延伸雰囲気中で、2段もしくは多段で行い、総延伸倍率を $4.0\sim 8.0$ 倍となすことを特徴とする請求項2、3または4に記載の形状記憶性モノフィラメントの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリウレタン系組成物からなる形状記憶性のすぐれた合成樹脂形状記憶性モノフィラメントおよびその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、ガラス転移点以下の温度域で自由な形状に変形させ、温度上昇によりガラス転移点以上の温度域にした場合に、変形前の形状に回復する特性、またはガラス転移点以上の温度域で自由な形状に変形させ、そのままの状態ガラス転移点以下に冷却して変形を固定した場合に、ふたたびガラス転移点以上に昇温すると元の形状に回復する特性、つまりすぐれた形状記憶性と、高強度を有する合成樹脂モノフィラメントおよびこのモノフィラメントを効率的に製造する方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】形状記憶性能を活用した先端機能性産業を初めとする用途においては、一般に温度センサーの機能を持つバイメタルが使用されているが、このバイメタルは温度変化に対する変形量が小さい等の問題があっ

た。

【0003】また、このような形状記憶特性および機能を満たす合成樹脂製モノフィラメントはいまだに開発されておらず、繊維状形態の用途には $\text{Ti}-\text{Ni}$ 合金、 $\text{Cu}-\text{Cd}$ 合金、 $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Ni}$ 合金、 $\text{Cu}-\text{Au}-\text{Zn}$ 合金、 $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{X}$  ( $\text{X}$ は $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ のいずれか一つ)合金、および $\text{Ni}-\text{Al}$ 合金などの形状記憶合金が主として用いられているが、これらの形状記憶合金は高価であるために、使用範囲が著しく制限されたものにならざるを得なかった。

【0004】一方、近年ではバイメタルや形状記憶合金以外の形状記憶性能を持つ材料として、日本ゼオン製のポリノルボルネン、クラレ製のトランス-1,4-ポリイソブレン、旭化成工業製のスチレン・ブタジエン共重合体、および三菱重工業製のポリウレタンなどの合成樹脂が開発され、これらの合成樹脂からなる形状記憶性成形品が市場に提供されつつある。

【0005】また、最近では、ポリエステル、ナイロン、綿、絹などの生地表面に対し、上記の形状記憶性合成樹脂をコーティングする生地加工により、汗の蒸発量を制御したスポーツ衣料ないしカジュアル衣料などや、前記の生地に対し、形状記憶性を有する樹脂成形品を縫い込んだ風邪、花粉用マスクなどが新聞などに掲載されているが、これらはいずれも後加工により形状記憶性を付与するものであり、生地本体に形状記憶性があるわけではない。

【0006】しかるに、上述した形状記憶性樹脂からなるモノフィラメントの製造技術についてはいまだに確立されていないのが実情である。

【0007】すなわち、上記形状記憶性樹脂からなるモノフィラメントは、産業用途に使用するためにきわめて有望な材料であるにもかかわらず、例えば上記ポリウレタン樹脂組成物を通常の熔融紡糸、延伸法によりモノフィラメント化する場合には、この紡糸延伸時に発泡、物性低下および外觀変化などの不具合を生じやすいため、形状記憶性および強度が均衡してすぐれたモノフィラメントを得ることが不可能であったのである。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0009】したがって、本発明の目的は、すぐれた形状記憶性を有すると共に、強度が高い形状記憶性モノフィラメントおよびこの特性を有する形状記憶性モノフィラメントを紡糸延伸時に発泡などの不具合を生じることなく効率的に製造する方法を提供することにある。

##### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の形状記憶性モノフィラメントは、ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ における熔融粘度

が10000ポイズ以下のポリウレタン系組成物を熔融紡糸、延伸してなる直径が0.05mm~1.00mmのモノフィラメントであって、引張強度が1.5g/d以上、形状記憶復元率が70%以上の特性を有することを特徴とする。

【0011】また、本発明の形状記憶性モノフィラメントの製造方法は、ガラス転移点が-30℃~70℃、200℃における熔融粘度が10000ポイズ以下のポリウレタン系組成物を、70℃~95℃の温度範囲で乾燥し、その含有水分率が0.01%以下にした後、ただちに170℃~210℃の温度範囲で熔融押出紡糸して、紡出糸を35℃以下の水中で冷却し、次いで延伸することを特徴としており、この方法によれば、上記の特性を有するモノフィラメントを製造することができる。

【0012】まず、本発明の形状記憶性モノフィラメントの特性を説明し、次にこのモノフィラメントの製造方法について説明する。

【0013】本発明の形状記憶性モノフィラメントは、直径が0.05mm~1.00mmの範囲において、引張強度が1.5g/d以上、形状記憶復元率が70%以上というすぐれた特性を有するものである。

【0014】本発明でいう形状記憶性とは、下記に述べる形状記憶性樹脂の特性をそのまま活用したものである。

【0015】すなわち、ガラス転移点以上では分子鎖のミクロブラウン運動が行われ、温度上昇とともに弾性率は低下し、やがて流動開始に至るが、分子鎖を部分結晶化させることにより分子運動が拘束されてゴム弾性を示し、この状態で外力を加えれば容易に変形でき、そのままガラス転移点以下にするとミクロブラウン運動は凍結され、配向した分子鎖は固定され、同時に変形も固定される。

【0016】なお、そのままの温度を永久に保てば固定された形状も永久に回復することはないが、ふたたびガラス転移点以上になるとミクロブラウン運動が開始され、分子鎖の配向が解かれて元の形状に回復する。

【0017】また、形状記憶樹脂はガラス転移点をさかいに不連続に1/100以上の急激な弾性率低下が見られ、ガラス転移点をまたぐ10~20℃の上昇によって分子のミクロブラウン運動の開始により15~20%のひずみが完全に回復する弾性記憶性も兼ね備えているため、通常の材料のように、温度上昇に伴い若干の弾性率の変化が見られるだけであり、塑性域までの変形を与えた後、除荷しても永久変形が残存するようなことはない。

【0018】本発明の形状記憶性モノフィラメントは、モノフィラメント本体が上記の形状記憶性を有しており、しかも形状復帰温度（ガラス転移点）を広範囲にコントロールすることができるため、その用途を大幅に拡大することができる。

【0019】また、本発明の形状記憶性モノフィラメントは、その性能が直接利用できる産業用途において、例えば色調が無色透明であるため、用途に応じた染色加工や編織仕上加工などを自由に行うことができる。

【0020】さらに、本発明の形状記憶性モノフィラメントは、形状回復量が最大400%と大きく、密度が約1.1~1.2と軽量であり、しかも形状記憶合金の約1/10以下と低コストであるため、安価な供給が可能である。

【0021】なお、本発明でいう引張強度とはJIS L 1013-1981の規定に準じて測定した引張強さを正量織度で除した値である。

【0022】また、本発明でいう形状記憶復元率とは、長さLにカットした試料を一定長のコイル状にし、ガラス転移点以上の温度で一定時間加熱セットして一次記憶セットをした後、ガラス転移点以下の温度まで自然冷却し、試料の長さL1を測定する。引続きコイル状の試料を棒状に伸ばし、試料の長さL2を測定する。次いで棒状の試料をガラス転移点以上の雰囲気中に入れ、形状を一次記憶セットをしたコイル状に回復させ、試料の長さL3を測定し、これらの測定結果を次式にあてはめて求めた値である。

$$(L1 - L2) / (L1 - L) \times 100 (\%)$$

【0023】本発明で用いるポリウレタン系組成物としては、エーテル系とエステル系があり、共に200℃における熔融粘度が10000ポイズ以下の範囲であることが必要である。その中でも特に3500~6000ポイズの範囲のエステル系ポリウレタン系組成物の使用が好ましい結果を与える。

【0024】しかるに、市販のポリウレタン系組成物は吸湿性が高く、熔融押出紡糸の際に吸湿による発泡を生じやすく、含有水分率が0.03%を越える場合には物性の低下および外観変化を生じるため、本発明においては熔融紡糸・延伸工程の直前において、ポリウレタン系組成物の乾燥を行い、その水分率を特定の範囲に制御することが重要な要件である。

【0025】すなわち、紡糸前の乾燥条件としては、熱による劣化、変色および形状記憶性能の低下をおさえ、かつ含有水分率を0.01%以下にする必要がある。

【0026】そのためには、好ましくは真空乾燥機を用いて、-755mmHg以上の真空度下において、70℃~95℃、特に80℃~85℃の温度範囲で乾燥を行ない、熔融紡糸・延伸に供するポリウレタン系組成物の含有水分率を0.01%以下、特に0.008%以下になるよう調整する必要がある。

【0027】ここで、熔融紡糸・延伸に供するポリウレタン系組成物の含有水分率が0.01%を越える場合には、依然として熔融紡糸時に発泡する傾向が強く、この結果延伸時に糸切れ、変形などを生じ、高強度のモノフィラメントが得られないため好ましくない。

【0028】上記のように乾燥したポリウレタン系組成物は、次いでただちに溶融押出紡糸に供されるが、乾燥から溶融押出紡糸までの工程は、窒素などの不活性ガスで置換し、空気との接触を防ぐことが望ましい。

【0029】紡糸口金から溶融押出し、紡糸する方法には特に制限はないが、溶融押出温度はポリウレタン系組成物の分解発泡温度の約230℃以下である170℃～210℃、特に180～205℃の温度範囲で行なうことが好適である。

【0030】溶融紡糸された糸条は、次いで35℃以下、特に25℃以下の水浴中で冷却固化される。ここで冷却温度が35℃を越えると、得られるモノフィラメントの形状記憶性能が低下する傾向となるため好ましくない。

【0031】なお、紡糸口金から溶融押出されて、35℃以下の水浴に達するまでの糸条の保持時間は、通常2秒以下であるが、特に0.3秒以下に設定することが好適である。

【0032】得られた未延伸形状記憶性モノフィラメントは、引続いて20℃～100℃、特に40～90℃の範囲の延伸雰囲気中において延伸される。

【0033】そして、特に高い引張強度を有する形状記憶性モノフィラメントを得るためには、二段以上の多段延伸を行なう必要があり、そのためには20℃～50℃の範囲の延伸雰囲気中において、2.5倍以下の一次延伸を行ない、さらに50℃～100℃の範囲の延伸雰囲気中において、1.0倍～3.5倍の二次延伸以上の多段延伸を、10m/分～400m/分の速度下で行なうと共に、全延伸倍率を4.0倍以上、特に5.0～7.0倍に設定することが望ましい。

【0034】延伸雰囲気温度が20℃未満では全延伸倍率を4.0倍以上にすることが困難であり、また延伸雰囲気温度が100℃を越えると得られるモノフィラメントの形状記憶性が低下するため好ましくない。

【0035】全延伸倍率が4.0倍未満では、得られる形状記憶性モノフィラメントの引張強度が低下するため好ましくない。

【0036】また、全延伸倍率の上限は、得られる形状記憶性モノフィラメントの使用目的において要求される強度レベルによって、一概には設定できないが、通常は8倍程度に制限される。

【0037】延伸は二段以上の多段で行われるが、通常は二～三段で十分である。

【0038】延伸雰囲気としては、空気浴、温水浴および水蒸気浴などが好適に用いられる。かくして、上記の方法により得られる本発明の形状記憶性モノフィラ

メントは、ガラス転移点を境として可逆的に大きな弾性率変化を示し弾性記憶性能も兼ね備えており、例えば直径が0.10mm～0.20mmの細デニールにおいても、引張強度が1.5g/d以上の範囲にあり、形状記憶の復元率が70%以上というすぐれた特性を有している。

【0039】したがって、本発明の形状記憶性モノフィラメントは、そのすぐれた形状記憶性と高強度を生かした各種の用途、たとえばスラックス、コート、ストッキング、タイツ、ブラジャー、ランジェリー、シャツ、ブラウスなどの衣料、布団綿、ベットシーツ類などの寝具類、カーテン類、カーベット類などのインテリア類、エアフィルターなどのフィルター類、人形の髪の毛などの玩具類、漁網、各種ネット類などの産業用途、包装、絆創膏、マスク、かつらなどの医療用途などに好適である。

#### 【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳述する。

【0041】【実施例1～5および比較例1～6】三菱重工業製のポリウレタン系形状記憶ポリマー“ダイアリー”エステル系のMM-3510（200℃溶融粘度：3500～6000）を用い、下記の条件にて形状記憶性モノフィラメントを製造した。

【0042】すなわち、真空乾燥機を用いて-75.9mmHg以上の真空中で、表1に示した乾燥条件で乾燥を行ない、各ポリマーの含有水分率を表1に示した通り調整した。次に、窒素ガスで置換しながら、各乾燥ポリマーをただちに30mmφ押出機に供して、押出温度180℃～200℃で、孔径1.7mmの紡糸口金から溶融紡糸し、口金直下に設けた20℃の水浴中で急冷した後、糸条を65m/分の速度で巻き取り未延伸形状記憶性モノフィラメントを得た。

【0043】得られた各未延伸形状記憶性モノフィラメントについて、それぞれ表1に示した延伸条件で延伸を行うことにより得られた各形状記憶モノフィラメントについて、製糸性、直径、引張強度および形状記憶復元率を評価した結果を表1に併せて示す。

【0044】なお、製糸性の評価は、次の基準にしたがって判定した。

○……紡糸性および延伸性共にきわめて良好である

△……延伸時に単糸切れがやや発生する

×……延伸時に単糸切れが頻発し、延伸不可能である

××……紡糸時に発泡し、糸切れが多発して製糸不可能。

#### 【0045】

【表1】

【表1】

No.	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 5	比較例 6
乾燥条件	85℃×4時間 真空乾燥	65℃×4時間 真空乾燥	未乾燥	85℃×4時間 真空乾燥	85℃×4時間 真空乾燥	85℃×4時間 真空乾燥	85℃×4時間 真空乾燥	85℃×4時間 真空乾燥	85℃×4時間 真空乾燥	85℃×4時間 真空乾燥	85℃×4時間 真空乾燥
水分率 (%)	0.006	0.028	0.107	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
一次延伸 倍率 (倍) 温度 (℃)	---	2.0 35	---	2.5 30	2.0 35	2.0 35	2.0 35	2.0 35	2.0 35	2.0 35	2.5 35
二次延伸 倍率 (倍) 温度 (℃)	---	2.5 80	---	---	2.0 65	2.5 80	2.75 85	3.0 85	3.5 90	4.0 120	3.5 90
総合延伸 倍率 (倍)	---	5.0	---	2.5	4.0	5.0	5.5	6.0	7.0	8.0	8.75
紡糸速度 (m/分)	---	112	---	45	90	112	123	134	157	179	157
製糸性	○	△	××	△	△	○	○	○	○	△	×
直径 (μ)	0.33	0.18	---	0.32	0.21	0.18	0.17	0.16	0.15	0.13	---
引張強度 (g/d)	0.82	0.70	---	0.80	1.60	2.14	2.71	2.77	2.94	2.91	---
形状記憶 復元率 (%)	96	90	---	90	85	84	86	80	74	58	---

表1の結果から明らかなように、本発明の条件を満足する方法で得られた形状記憶性モノフィラメント（実施例1～5）は、引張強度が2.0 g/d以上、形状記憶復元率が70%以上の範囲にあり、すぐれた特性を有している。

【0046】一方、延伸を行わない場合（比較例1）は

得られるモノフィラメントの引張強度が低く、水分率が0.01%を越えるポリマを使用した場合（比較例2）には延伸性に劣る上、得られるモノフィラメントの引張強度が低く、さらに未乾燥のポリマーを使用した場合（比較例3）は発泡のため製糸不可能となる。

【0047】また、一段のみの延伸で、かつ全延伸倍率

が4.0倍未満の場合（比較例4）には、得られるモノフィラメントの引張強度が低く、延伸温度が100℃を越える場合（比較例5）では得られるモノフィラメントの形状記憶復元率が低下し、さらに総合延伸倍率が8.0を越える場合（比較例6）には、延伸時に糸切れが多発する傾向となる。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の形状記憶

性モノフィラメントは、すぐれた形状記憶性と高強度とを兼備するものであり、これらの特性を生かした種々の用途、特に産業用用途にきわめて有用である。

【0049】また、本発明の方法によれば、すぐれた形状記憶性および高強度を兼備した形状記憶性モノフィラメントを、紡糸延伸時に発泡などの不具合を生じることなく、効率的に製造することができる。